

THERMOSETTING TOPCOATING COMPOSITION

Patent Number: JP7070509

Publication date: 1995-03-14

Inventor(s): NANBU TOSHIRO; others: 03

Applicant(s):: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: ☐ JP7070509

Application Number: JP19940135784 19940617

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D163/00 ; C09D133/06 ; C09D143/04 ; C09D183/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain a topcoating composition which gives a thermosetting coating film excellent in the balance between the retention of water repellency and tight adhesion in recoating, by mixing a carboxylated acrylic polyol, an acrylic copolymer having a specified alkoxysilyl group, a reactive organopolysiloxane, and an epoxy resin.

CONSTITUTION:The composition comprises a carboxylated acrylic polyol, an acrylic copolymer having an alkoxysilyl group of the formula (wherein R<1> is 1-10C alkyl or phenyl; R<2> is H or a monovalent hydrocarbon group selected from 1-10C alkyl, 1-10C aryl and 1-10C aralkyl; and a is 0, 1 or 2), a reactive organopolysiloxane, and an epoxy resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) Japanese Patent Office (JP)
(12) Unexamined Patent Gazette (A)
(11) Published Patent Application
No. 7-70509
(43) Publication Date: March 14, 1995

(51) Int. Cl. ⁵	Identification Symbol	JPO File Number	FI	Tech. Ind.
C 09 D 163/00	PKC			
	PJW			
	PKE			
	PKP			
133/06	PGE			

[continued on last page:]

Examination Request: not yet submitted Number of Inventions: 6 OL (20 pages total)

(21) Application No.: 6-135784
(22) Application Date: June 17, 1994
(31) Priority Claim No.: 5-158877
(32) Priority Date: June 29, 1993
(33) Priority Claim Country: Japan (JP)

(71) Applicant: 000000941
Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.
3-2-4 Nakanoshima
Kita-ku, Osaka
Osaka Prefecture

(72) Inventor: Toshio Nambu
7-1722-20 Tsutsujigaoka
Tarumi-ku, Kobe

(72) Inventor: Hirotoshi Kawaguchi
1-1-6-1508 Misaki Hommachi
Hyogo-ku, Kobe

(72) Inventor: Hideyuki Onari
3-5-13 Umei
Takasago-shi, Hyogo Prefecture

(72) Inventor: Hisao Furukawa
4-5-7 Tsukushigaoka
Kita-ku, Kobe

(74) Representative: Tamako Komoda, Patent Attorney (and 2 others)

(54) [Title of the Invention] THERMOSETTING OVERCOAT PAINT COMPOSITE

(57) [Abstract]

[Constitution] Thermosetting overcoat paint composite comprised of (A) an acrylic polyol that has a carboxyl group, (B) an acrylic copolymer that has an alkoxysilyl group, (C) an organopolysiloxane that has a reactive functional group, and (D) an epoxy resin.

[Effects] By coating the composite described above on a coating object, this forms a coating film that has a superior balance in physical properties between retention of water repellence and recoating density.

[Claims]

[Claim 1] Thermosetting overcoat paint composite so characterized that it is comprised of

(A) an acrylic polyol that has a carboxyl group,

(B) an acrylic copolymer that has an alkoxysilyl group represented by the following formula,

(C) an organopolysiloxane that has a reactive functional group, and

(D) an epoxy resin.

[Chemical 1]

[see original for chemical]

(where R^1 is an alkyl group with 1 to 10 carbon atoms or a phenyl group, R^2 is a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from a group comprised of alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, aryl groups with 1 to 10 carbon atoms, and aralkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and a is 0, 1, or 2)

[Claim 2] Thermosetting overcoat paint composite described in Claim 1 so characterized that the above-mentioned component (A) has a hydroxyl group value of 10 to 300 mg KOH/g and a number average molecular weight of 1,500 to 40,000.

[Claim 3] Thermosetting overcoat paint composite described in Claim 1 or 2 so characterized that the above-mentioned component (B) is a copolymer that contains 5 to 90 wt% monomer units that contain alkoxysilyl groups comprised by having an intramolecular double bond and an alkoxysilyl group.

[Claim 4] Thermosetting overcoat paint composite described in any of Claims 1 to 3 so characterized that the above-mentioned component (C) is a compound that has a reactive functional group on an end group and/or side chain.

[Claim 5] Thermosetting overcoat paint composite described in any of Claims 1 to 4 so characterized that the above-mentioned component (D) is a resin that has at least two epoxy groups per molecule.

[Claim 6] Thermosetting overcoat paint composite described in any of Claims 1 to 5 so characterized that the use ratio of the above-mentioned component (D) is 1 to 100 parts by weight per 100 parts by weight total weight solid resin parts of the above-mentioned component (A) and the above-mentioned component (B).

[Detailed Specifications]

[0001]

[Field of Industrial Use]

This invention pertains to a thermosetting overcoat paint composite. More particularly, this invention pertains to a thermosetting overcoat paint composite that can be used ideally as an overcoat paint on objects such as building facings, automobiles, industrial machinery, steel furniture, electrical appliances, and plastic parts.

[0002]

[Prior Art and Problems that the Invention is to Solve]

Thermoplastic paints such as alkyd melamine resin paints, acrylic melamine resin paints, and epoxy melamine resin paints are known in prior art.

[0003]

Because these paints use volatile melamine as a polyol cross-linking agent, odor caused by byproducts is considered a problem.

[0004]

In addition, the above-mentioned paints that have melamine as a cross-linking agent are not yet satisfactory in terms of retention of water repellence (contact angle with water) and weather resistance.

[0005]

As a result, most recently, especially in applications such as automotive paints, development is anticipated of high-performance paints that have superior maintenance-free water-repellence—that is, retention of water repellence—and weather resistance from the standpoint of conserving resources and conserving energy.

[0006]

Therefore, paint comprised of a blend of polyol and polymer that contains a hydrolyzable silyl group is offered that is cross-linked by a completely different mode than cross-linking polyol by melamine in prior art and has superior physical properties such as weather resistance, chemical resistance, and solvent resistance (see Japan Unexamined Patent No. 1-141952).

[0007]

However, this paint has the problem that it has a poor overall balance in physical properties between water repellence retention and recoating density.

[0008]

This invention was developed upon reflecting on the present situation. Its purpose is to offer a thermosetting overcoat paint composite that can form a coating film that has a superior balance in physical properties between water repellence retention and recoating density.

[0009]

[Means of Solving the Problems]

That is, the thermosetting overcoat paint composite of this invention is comprised of

(A) an acrylic polyol that has a carboxyl group (hereafter called "carboxyl group containing acrylic polyol" or simply "component (A)"),

(B) an acrylic copolymer that has an alkoxysilyl group represented by the following formula (hereafter called "alkoxysilyl group containing acrylic copolymer" or simply "component (B)"),

(C) an organopolysiloxane that has a reactive functional group (hereafter simply called "component (C)"), and

(D) an epoxy resin (hereafter simply called "component (D)").

[0010]

[Chemical 2]

[see original for chemical]

(where R^1 is an alkyl group with 1 to 10 carbon atoms or a phenyl group, R^2 is a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from a group comprised of alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, aryl groups with 1 to 10 carbon atoms, and aralkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and a is 0, 1, or 2)

[0011]

(A) Carboxyl group containing acrylic polyol

Component (A) in this invention is for realizing physical properties such as hardness and solvent resistance in the cured product after baking. Because its main chain is comprised substantially of an acrylic copolymer, the resulting cured product has superior properties such as weather resistance, chemical resistance, and moisture resistance.

[0012]

Carboxyl group containing acrylic polyols that can be used in this invention are obtained, for example, by copolymerizing compounds such as hydroxyl group containing polymerizable vinyl compound [a1], carboxyl group containing polymerizable vinyl compound [a2], or (meth)acrylic acid (meaning acrylic acid and methacrylic acid; likewise below) derivative [a3].

[0013]

Examples of hydroxyl group containing polymerizable vinyl compound [a1] in this case include 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 1-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl vinyl ether, N-methylol (meth)acrylamide, Acronic 5700 manufactured by Toa Synthetic Chemical Industries, and HE-10, HE-20, HP-10, and HP-20 manufactured by Nippon Shokubai Kagaku Kogyo (all of the above are acrylic ester oligomers that have an end group hydroxyl group); the Bremmer PP series (polypropylene glycol methacrylate), Bremmer PE series (polyethylene glycol monomethacrylate), Bremmer PEP series (polyethylene glycol polypropylene glycol methacrylate), Bremmer AP-400 (polypropylene glycol monoacrylate), Bremmer AE-350 (polyethylene glycol monoacrylate),

Bremmer NKH-5050 (polypropylene glycol polytrimethylene monoacrylate), and Bremmer GLM (glycerol monomethacrylate) manufactured by Nippon Oil and Fats; and ϵ -caprolactone-modified hydroxyalkyl vinyl monomers obtained by reacting a hydroxyl group containing vinyl compound and ϵ -caprolactone.

[0014]

Of these, and ϵ -caprolactone-modified hydroxyalkyl vinyl monomers are ideal because they can impart more superior shock resistance and flexibility to paint film.

[0015]

Representative examples of such and ϵ -caprolactone-modified hydroxyalkyl vinyl monomers are vinyl monomers represented by the following formula:

[0016]

[Chemical 3]

[see original for chemical]

(where R is a hydrogen atom or methyl group, and n is an integer from 1 to 8)

(where R is a hydrogen atom or methyl group, and n is an integer of 1 or greater)

[Translator's Note: the first parenthetical comment appears as the lower part of the graphic; the second appears in the printed text]

[0017]

Examples of commercial vinyl monomer products represented by the above formula include Placel FA-1 (R = H, n = 1), Placel FA-4 (R = H, n = 4), Placel FM-1 (R = CH₃, n = 1), and Placel FM-4 (R = CH₃, n = 4) manufactured by Daicel, and TONE M-100 (R = H, n = 2) and TONE M-201 (R = CH, n = 1) manufactured by UCC.

[0018]

These hydroxyl group containing polymerizable vinyl monomers may be used as one type alone or two or more types together as required.

[0019]

Concrete examples of carboxyl group containing polymerizable vinyl compound [a2] are half-esters of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, or fumaric acid or their anhydrides and straight-chain or branching alcohols with 1 to 20 carbon atoms.

[0020]

(Meth)acrylic acid derivative [a3] that is copolymerizable with hydroxyl group containing polymerizable vinyl compounds is not subject to special restrictions, and concrete examples include hydroxyalkyl esters of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acids such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, trifluoroethyl (meth)acrylate, pentafluoropropyl (meth)acrylate,

perfluorocyclohexyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, glycidyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide, α -ethyl (meth)acrylamide, N-butoxymethyl (meth)acrylamide, N,N-dimethyl (meth)acrylamide, N-methyl acrylamide, acryloyl morpholine, N-methylol (meth)acrylamide, the macromonomers AS-6, AN-6, AA-6, AB-6, and AK-5 manufactured by Toa Synthetic Chemical Industries, and hydroxyalkyl esters of (meth)acrylic acid; phosphoric ester group containing vinyl compounds that are condensation products of phosphoric acid or phosphoric esters; and (meth)acrylates that contains a urethane bond or siloxane bond.

[0021]

The carboxyl group containing acrylic polyol of component (A) may contain a part formed by a urethane bond or siloxane bond on the main chain within a range that does not exceed 50 wt% (hereafter abbreviated "%"), and may contain a part derived from monomers other than (meth)acrylic acid derivatives, also within the same range.

[0022]

There are no restrictions on monomers other than (meth)acrylic acid derivatives, and concrete examples include aromatic hydrocarbon vinyl compounds such as styrene, α -methyl styrene, chlorostyrene, styrene sulfonate, or vinyl toluene; vinyl esters and allyl compounds such as vinyl acetate, vinyl propionate, or diallyl phthalate; amino group containing vinyl compounds such as vinylpyridine or aminoethyl vinyl ether; amido group containing vinyl compounds such as itaconic diamide, crotonamide, maleic diamide, fumaric diamide, or N-vinylpyrrolidone; and other vinyl compounds such as methyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, chloroprene, propylene, butadiene, isoprene, fluoroolefin maleimide, N-vinyl imidazole, or vinyl sulfonate.

[0023]

For the synthesis method of component (A), solution polymerization using a peroxide type radical initiator such as t-butyl peroxyacetate or an azo type radical initiator such as azobisisobutyronitrile is preferred on the point that synthesis is easy.

[0024]

In solution polymerization, as required, molecular weight may be adjusted using a chain transfer agent such as n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, or n-butyl mercaptan. In addition, the solvent used in solution polymerization is not subject to special restrictions so long as it is a solvent that is inert to the base material monomers.

[0025]

Component (A) also may be a nonaqueous dispersion type in which insoluble polymer grains are dispersed in a nonpolar organic solvent such as heptane or pentane.

[0026]

The molecular weight of component (A) is not subject to special restrictions, but in terms of the physical properties of cured paint film such as the durability expected of the cured composite of this invention (hereafter called "paint film physical properties"), the number average molecular weight is preferably 1,500 to 40,000 and more preferably 3,000 to 25,000.

[0027]

Component (A) also must have an adequate number of cross-linkable hydroxyl groups. In terms of strength and durability, the hydroxyl group value is preferably 10 to 300 mg KOH/g and more preferably 30 to 150 mg KOH/g. In addition, the acid value is preferably 5 to 120 mg KOH/g, more preferably 10 to 80 mg KOH/g, and still more preferably 20 to 60 mg KOH/g. When the acid value is less than 5 mg KOH/g, the epoxy resin is inadequately cross-linked, while when this is greater than 120 mg KOH/g, the composite has reduced storage stability.

[0028]

Component (A) may be used as one type alone or two or more types together.

[0029]

(B) Alkoxysilyl group containing acrylic copolymer

Component (B) in this invention is a compound that has at least one and preferably two or more alkoxysilyl groups represented by the following formula per molecule:

[0030]

[Chemical 4]

[see original for chemical]

(where R^1 is an alkyl group with 1 to 10 carbon atoms or a phenyl group, R^2 is a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from a group comprised of alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, aryl groups with 1 to 10 carbon atoms, and aralkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and a is 0, 1, or 2)

[0031]

The alkoxysilyl group represented by the above formula may be contained in component (B) on a main chain end group, on a side chain, or on both an end group and a side chain.

[0032]

When the number of carbon atoms of R^1 is greater than 10, the alkoxysilyl group becomes less hydrolyzable.

[0033]

Concrete examples of R^1 are methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, and phenyl group.

[0034]

Concrete example of alkyl groups in R^2 are the same alkyl groups as cited in the explanation of R^1 , a concrete example of an aryl group is phenyl group, and a concrete example of an aralkyl group is benzyl group.

[0035]

Concrete examples of alkoxysilyl groups represented by the above formula are the alkoxysilyl groups contained in the alkoxysilyl group containing monomers described below (see [Chemicals 5] and [Chemicals 6]).

[0036]

Because the main chain of component (B) is comprised substantially of an acrylic copolymer, the cured product obtained has superior properties such as weather resistance, chemical resistance, and moisture resistance. In addition, because the alkoxysilyl groups are bonded directly to carbon atoms, the cured product has superior properties such as moisture resistance, alkali resistance, and acid resistance.

[0037]

In terms of paint film physical properties obtained by the thermosetting overcoat paint composite of this invention, the number average molecular weight of component (B) is preferably within a range of 1,000 to 30,000 and more preferably within a range of 3,000 to 25,000.

[0038]

When the above-mentioned number average molecular weight is less than 1,000, it tends to cause the problem of reduced curing, and when this is greater than 3,000, it tends to cause the problem of reduced storage stability.

[0039]

Alkoxysilyl group containing acrylic copolymer (B) can be obtained, for example, by copolymerizing acrylic acid, methacrylic acid, or their derivative [b1] and alkoxysilyl group containing monomer [b2].

[0040]

The above-mentioned acrylic acid or methacrylic acid derivative [b1] is not subject to special restrictions, and concrete examples include hydroxyalkyl esters of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acids such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, trifluoroethyl (meth)acrylate, pentafluoropropyl (meth)acrylate, perfluorocyclohexyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, glycidyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, α -ethyl (meth)acrylamide, N-butoxymethyl (meth)acrylamide, N,N-dimethyl (meth)acrylamide, N-methyl acrylamide, acryloyl morpholine, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, N-methylol (meth)acrylamide, Acronic M-570 manufactured by Toa Synthetic Chemical Industries, the macromonomers AS-6, AN-6, AA-6, AB-6, and AK-5 manufactured by Toa Synthetic Chemical Industries, and Placel FA-1, Placel FA-4, Placel FM-1, and Placel FM-4 manufactured by Daicel; phosphoric ester group containing vinyl compounds that are condensation products of phosphoric acid or phosphoric esters; and (meth)acrylates that contains a urethane bond or siloxane bond.

[0041]

The above-mentioned alkoxysilyl group containing monomer [b2] is not subject to special restrictions other than that it has a polymerizable double bond, and concrete examples are the compounds represented by the following formulae. Also included are compounds such as (meth)acrylates that have an end group alkoxysilyl group by way of a urethane bond or siloxane bond.

[0042]

[Chemicals 5]

[see original for chemical]

[0043]

[Chemicals 6]

[see original for chemical]

(n is an integer from 0 to 20)

[0044]

The percentage of the part formed by alkoxysilyl group containing monomer [b2] in component (B) is a range from 5 to 90%, but in terms of composite curing and paint film physical properties, a range from 11 to 70% is more preferred.

[0045]

Component (B) may contain a part formed by a urethane bond or siloxane bond on the main chain within a range that does not exceed 50 wt%, and may contain a part derived from monomers other than (meth)acrylic acid derivatives [b3], also within the same range.

[0046]

There are no restrictions on monomers other than (meth)acrylic acid derivatives [b3], and concrete examples include aromatic hydrocarbon vinyl compounds such as styrene, α -methyl styrene, chlorostyrene, styrene sulfonate, 4-hydroxystyrene, or vinyl toluene; unsaturated carboxylic esters that include unsaturated carboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, or itaconic acid and salts of these (such as alkali metallic salts, ammonium salts, or amine salts), or diesters or half-esters of these and straight-chain or branching alcohols with 1 to 20 carbon atoms; vinyl esters or ally compounds such as vinyl acetate, vinyl propionate, or diallyl phthalate; amino group containing vinyl compounds such as vinylpyridine or aminoethyl vinyl ether; amido group containing vinyl compounds such as itaconic diamide, crotonamide, maleic diamide, fumaric diamide, or N-vinylpyrrolidone; and other vinyl compounds such as 2-hydroxyethyl vinyl ether, methyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, chloroprene, propylene, butadiene, isoprene, fluoroolefin maleimide, N-vinyl imidazole, or vinyl sulfonate. Component (B) can be manufactured, for example, by the methods disclosed by sources such as Japan Unexamined Patent Nos. 54-36395, 57-36109, and 58-157810, but in terms of points such as easy synthesis, manufacturing by solution polymerization using a azo type radical initiator such as azobisisobutyronitrile is most preferred.

[0047]

During this solution polymerization, as required, molecular weight may be adjusted using a chain transfer agent such as n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, n-butyl mercaptan, γ -mercaptopropyl triethoxysilane, γ -mercaptopropyl trimethoxysilane, γ -mercaptopropyl methyldiethoxysilane, or compound represented by the following [Chemical 7]. Preferably, a chain transfer agent that has an intramolecular alkoxysilyl group such as γ -mercaptopropyl

trimethoxysilane is used and the part consumed during the reaction is continuously replenished such that an alkoxysilyl group can be introduced into the end group of the silyl group containing acrylic copolymer simultaneously with adjusting molecular weight.

[Chemical 7]

[see original for chemical]

[0048]

For the solvent used when manufactured by the above-mentioned solution polymerization, a solvent such as a hydrocarbon (such as toluene, xylene, n-hexane, or cyclohexane), acetic ester (such as ethyl acetate or butyl acetate), ether (such as ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, or ethylene glycol monoethyl ether acetate), or ketone (such as methyl ethyl ketone, ethyl acetoacetate, acetylacetone, methyl isobutyl ketone, or acetone) can be used with no special restrictions so long as it is a solvent that is inert to the base material monomers.

[0049]

Component (B) may be used as one type alone or two or more types together. The blend ratio between the above-mentioned component (A) and component (B) is not subject to special restrictions, but preferably the ratio by weight of component (A) to component (B) is within a range from 9/1 to 1/9 and more preferably within a range from 8/2 to 2/8.

[0050]

When the above-mentioned component ratio is greater than 9/1, it tends to reduce the paint film durability expected of the composite of this invention, while when this ratio is less than 1/9, it tends to be inadequate for obtaining the effect of containing component (A).

[0051]

(C) Reactive organopolysiloxane

Component (C) in this invention is a component used for purposes such as to impart water repellence to paint film, maintain shedding of water (such as shedding of water after weathering tests), and prevent contaminants such as dirt from adhering. So long as it is miscible with component (A) and component (B), any such compound can be used with no special restrictions.

[0052]

Component (C) may be any structure such as a linear, branching, lattice, or cyclic structure. Examples of organo groups (organic groups) include alkyl groups (such as methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, or hexyl group), alkenyl groups, aryl groups, allyl groups, and phenyl group. Of these, compounds that have an organo group such as methyl group, vinyl group, or phenyl group are useful for application in terms of being inexpensive to manufacture industrially.

[0053]

Examples of the above-mentioned reactive functional groups include silanol group, alkoxysilyl group, alcoholic hydroxyl group, glycidyl group, amino group, mercapto group, carboxyl group, amide group, vinyl group, and (meth)acryloxy group. Of these, silanol group,

alkoxysilyl group, and alcoholic hydroxyl groups represented by the following formula [Chemical 8] are preferred:

[Chemical 8]

[see original for chemical]

(n is an integer from 1 to 10)

[0054]

The number of reactive functional groups is preferably one or more per molecule of reactive organopolysiloxane (C).

[0055]

Regarding the molecular weight of component (C), it can be said that generally this can be selected within a range that is miscible with component (A) and component (B), but as molecular weight increases, this tends to reduce the above-mentioned miscibility.

[0056]

For the number of silicon atoms contained per molecule, 2 to 300 atoms are preferred, 2 to 100 atoms are more preferred, and 3 to 50 atoms are especially preferred.

[0057]

Concrete examples of reactive organopolysiloxane (C) are cited below.

[0058]

The following [Chemicals 9] and [Chemicals 10] represent examples that have an alkoxysilyl group as the reactive functional group.

[Chemicals 9]

[see original for chemical]

(where R is a monovalent group selected from a group comprised of phenyl group, alkyl groups with 1 to 4 carbon atoms, and hydroxyl group, and l, m, and n are integers from 1 to 5)

[see original for chemical]

(where n is an integer from 2 to 20)

[0059]

[Chemicals 10]

[see original for chemicals]

(where m and n are integers from 1 to 10)

(where R is straight-chain or branching C_mH_{2m} (m is an integer from 1 to 10), and n is an integer from 2 to 10)

[0060]

The following [Chemicals 11] represent examples that have a silanol group as the reactive functional group.

[Chemicals 11]

[see original for chemicals]

(where Me is methyl group, Ph is phenyl group, R is a phenyl group, alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, or hydroxyl group, and m and n are integers from 1 to 50)

[0061]

The following [Chemicals 12] are examples that have other reactive functional groups.

[Chemicals 12]

[see original for chemicals]

(where X is an organic functional group selected from the following [Chemicals 13], R is a methyl group, phenyl group, or $C_6H_5CH_2CH_2-$ group, and n and m are integers from 1 to 50)

[0062]

[Chemicals 13]

[see original for chemicals]

(where R and R' are hydrocarbon groups represented by C_nH_{2n} and R" is a hydrocarbon group represented by C_nH_{2n-1} ; however, n in both is an integer from 1 to 10, and these may be branching or straight-chain)

[0063]

The following [Chemicals 14] and [Chemicals 15] are examples that are copolymerizable with component (A) or component (B):

[Chemicals 14]

[see original for chemicals]

(where n is an integer from 1 to 50)

(where R is methyl group, phenyl group, or $C_6H_5CH_2CH_2-$ group, and n is an integer from 1 to 50)

[0064]

[Chemicals 15]

[see original for chemicals]

(where Me indicates methyl group)

[0065]

Component (C) may be used as one type alone or two or more types together. The blend ratio of component (C) is normally 0.01 to 100 parts by weight (hereafter abbreviated "parts") and preferably 0.05 to 50 parts per 100 parts total solid parts component (A) and component (B). When the above-mentioned blend ratio is less than 0.05 part, it is difficult to achieve adequate properties such as water repellence, and when this ratio is greater than 50 parts, it causes problems on points such as miscibility and water shedding.

[0066]

(D) Epoxy resin

Examples of resins that can be used as component (D) in this invention are flame-resistant epoxy resins such as epichlorhydrin-bisphenol A type epoxy resins, epichlorhydrin-bisphenol F type epoxy resins, or tetrabromobisphenol A glycidyl ether, Novolak type epoxy resins, hydrogenated bisphenol A type epoxy resins, bisphenol A propylene oxide added glycidyl ether type epoxy resins, p-oxybenzoic glycidyl ether ester type epoxy resins, m-aminophenol epoxy resins, diamino diphenyl methane type epoxy resins, urethane-modified epoxy resins, various alicyclic epoxy resins, polyvalent alcohol glycidyl ethers such as N,N-diglycidyl aniline, N,N-diglycidyl-o-toluidine, triglycidyl isocyanurate, polyalkylene glycol diglycidyl ether, or glycerin, hydantoin type epoxy resins, and unsaturated polymer epoxylated resins such as mineral oil resins. However, component (D) is not limited to these, and any generally used epoxy resins can be used. Of these epoxy resins, epoxy resins that contain at least two epoxy resins represented by the following formula:

[Chemical 16]

[see original for chemical]

per molecule are especially preferred on points such as high reactivity during curing and ease of producing a cured product that is a three-dimensional lattice.

[0067]

The number average molecular weight of component (D) is preferably within a range from 150 to 10,000 and more preferably within a range from 170 to 5,000.

[0068]

When the above-mentioned number average molecular weight is less than 150, it tends to produce the problem of reducing curing, and when this exceeds 10,000, it tends to produce the other problem of inferior miscibility.

[0069]

The blend ratio of component (D) is preferably 1 to 100 parts and still more preferably 5 to 30 parts per 100 parts total solid resin parts component (A) and component (B). when the above-mentioned blend ratio is less than 1 part, it has little effect in achieving recoating density, and when this ratio is greater than 100 parts, it tends to produce problems on points such as weather resistance and storage stability.

[0070]

The effect of this invention is that by coating the composite of this invention on a coating object, it forms a cured product (paint film) that has a good balance between water repellence on said coating object and recoating density. However, this effect is first achieved by the four components of component (A), component (B), component (C), and component (D).

[0071]

That is, a composite comprised of the three components of component (A), component (B), and component (C) has superior water repellence, but has problems in terms of recoating density. However, by blending this with epoxy resin (D), not only is density improved, but water

repellence also can be increased.

[0072]

Other components

To shorten curing time, a curing catalyst may be blended with the thermosetting overcoat paint composite of this invention.

[0073]

Concrete examples of curing catalysts in this case are organic tin compounds such as dibutyltin dilaurate, dibutyltin difumarate, dioctyltin dilaurate, dioctyltin dimaleate, dioctyltin dimaleate polymer, or tin octanoate; phosphoric acid or phosphoric esters such as phosphoric acid, monomethyl phosphate, monoethyl phosphate, monobutyl phosphate, monooctyl phosphate, monodecyl phosphate, dimethyl phosphate, diethyl phosphate, dibutyl phosphate, dioctyl phosphate, or didecyl phosphate; epoxy compounds and phosphoric acid and/or monoacidic phosphoric ester addition products such as propylene oxide, butylene oxide, cyclohexene oxide, glycidyl methacrylate, glycidol, acrylic glycidyl ether, γ -glycidoxypropyl trimethoxysilane, γ -glycidoxypropyl trimethoxysilane, γ -glycidoxypropyl triethoxysilane, compounds represented by the following [Chemical 17], Cardura E manufactured by Yuka Shell Epoxy, and Epicote 828 or Epicote 1001 manufactured by same; organic titanate compounds; organic aluminum compounds such as tris(ethylacetoacetato)aluminum or tris(acetylacetonato)aluminum; organic zirconium compounds such as tetrabutyl zirconate or tetrakis(acetylacetonato)zirconium, tetraisobutyl dizirconate, or butoxytris(acetylacetonato)zirconium; acidic compounds such as maleic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, itaconic acid, ascorbic acid, succinic acid, phthalic acid trimellitic acid, pyromellitic acid, anhydrides of these, or paratoluenesulfonic acid; mixtures or reaction products of these amines and acidic phosphoric esters, such as Nacure 5225, Nacure 5543, or Nacure 5925 manufactured by King Industries; and alkaline compounds such as sodium hydroxide or potassium hydroxide.

[Chemical 17]

[see original for chemical]

[0074]

Of the examples of curing catalysts given above, organic tin compounds, acidic phosphoric esters, mixtures or reaction products of acidic phosphoric esters and amines, saturated or unsaturated polyvalent carboxylic acids or their anhydrides, reactive silicon compounds, organic titanate compounds, organic aluminum compounds, organic zirconium compounds, or mixtures of two or more types of these are preferred for their high reactivity.

[0075]

The above-mentioned curing catalysts may be used as one type alone or two or more types together. The content of curing catalyst is not subject to special restrictions, but normally is preferably a range of 0.1 to 20 parts and more preferably a range of 0.1 to 10 parts per 100 parts total weight solid resin parts component (A) and component (B). When the content of curing catalyst is less than 0.1 part, it tends to reduce curing, and when this content is greater than 20 parts, it tends to impair paint film appearance. Therefore, both extremes are undesirable.

[0076]

In addition, the thermosetting composite of this invention normally is used mixed with solvent. Solvents that can be used are not subject to special restrictions so long as they are nonreactive solvents, and concrete examples include alicyclic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, alkyl alcohols, ketones, esters, ethers, alcohol esters, ketone alcohols, ether alcohols, ketone ethers, ketone esters, and ester ethers generally used for paints and coatings. Of these, alkyl alcohols are preferred on the point that they improve storage stability of the composite.

[0077]

Preferred examples of the above-mentioned alkyl alcohols are alkyl alcohols in which the alkyl group has 1 to 10 carbon atoms; for example, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, s-butyl alcohol, t-butyl alcohol, n-amyl alcohol, isoamyl alcohol, hexyl alcohol, octyl alcohol, and ethylene glycol monoether.

[0078]

Solvents in this invention may be used as one type alone or two or more types together.

[0079]

The content of alcohol as solvent is not subject to special restrictions, but is preferably 50 parts or less and more preferably 10 parts or less per 100 parts total weight solid resin parts component (A) and component (B).

[0080]

Generally, solvent content differs depending on the molecular weight of each of component (A) and component (B) and the composition ratio of the two, and is adjusted together with the solid part concentration and viscosity required for application.

[0081]

In addition, to assure storage stability that causes no problems in repeated use over a long period, the thermosetting composite of this invention preferably contains a dehydrating agent.

[0082]

Concrete examples of dehydrating agents that can be used are hydrolyzable ester compounds such as methyl orthoformate, ethyl orthoformate, methyl orthoacetate, ethyl orthoacetate, methyl trimethoxysilane, γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane, vinyl trimethoxysilane, methyl silicate, or ethyl silicate.

[0083]

Dehydrating agents may be added before polymerizing component (B), after polymerizing, or during polymerizing.

[0084]

The amount of dehydrating agents added is not subject to special restrictions, but is preferably 100 parts or less and more preferably 50 parts or less per 100 parts total weight solid resin parts component (A) and component (B).

[0085]

Storage stability can be markedly improved by using the above-mentioned alkyl alcohols and dehydrating agents together.

[0086]

Depending on the application, the thermosetting overcoat paint composite of this invention may contain additives such as diluting agents, pigments such as volume pigments, ultraviolet radiation absorbers, light stabilizers, anti-precipitation agents, or leveling agents; fibers such as nitrocellulose or cellulose acetate butyrate; resins such as melamine resin, vinyl chloride resin, chlorinated polypropylene, chloride rubber, or polyvinyl butyral; or fillers.

[0087]

After coating the thermosetting overcoat paint composite of this invention onto a coating object by any of several standard coating methods such as immersing, spraying, or brush-coating, by curing at normally 30°C or higher and preferably 55 to 350°C, this composite can form a cured paint film that has superior properties such as water repellence on the coating object surface, recoating density, and durability.

[0088]

[Working Examples]

Below, this invention is explained in greater detail based on working examples, but this invention is not in any way limited to the following working examples, and can be reduced to practice by modifying appropriately within a range that does not violate its essence.

[0089]

Synthesis Example 1 (synthesis of carboxyl group containing acrylic polyol (A-1))

A reactor fitted with an agitator, thermometer, reflux condenser, nitrogen gas introduction tube, and dropping funnel was charged with 31.3 parts butyl acetate and 9.5 parts xylene as polymerization solvents and heated to 110°C while introducing nitrogen gas by the nitrogen gas introduction tube, then a blend with the composition shown in the following [Table 1] was dropped in by the dropping funnel at a constant speed over a period of 5 hours. After dropping the above-mentioned blend was completed, 0.2 part 2,2'-azobisisobutyronitrile and 3.8 parts toluene were dropped in over a period of 1 hour. Next, the system was reacted at 110°C for 2 hours, then cooled. Xylene was added to the resin solution to adjust the solid part concentration to 60%, and carboxyl group containing acrylic polyol (A-1) was obtained. This polymer (A-1) had a hydroxyl value of 112 (mg KOH/g solid), number average molecular weight of 10,500, and acid value of 55 (mg KOH/g solid).

[0090]

Synthesis Example 2 (synthesis of carboxyl group containing acrylic polyol (A-2))

The same reactor as in Synthesis Example 1 was charged with 31.3 parts butyl acetate and 9.5 parts as polymerization solvents and heated to 110°C while introducing nitrogen gas by the nitrogen gas introduction tube, then a blend with the composition shown in the following [Table 1] was dropped in by the dropping funnel at a constant speed over a period of 5 hours.

After dropping the above-mentioned blend was completed, 0.2 part 2,2'-azobisisobutyronitrile and 3.8 parts toluene were dropped in over a period of 1 hour. Next, the system was reacted at 110°C for 2 hours, then cooled. Xylene was added to the resin solution to adjust the solid part concentration to 60%, and carboxyl group containing acrylic polyol (A-2) was obtained. This polymer (A-2) had a hydroxyl value of 112 (mg KOH/g solid), number average molecular weight of 10,200, and acid value of 31 (mg KOH/g solid).

[0091]

Synthesis Example 3 (synthesis of alkoxysilyl group containing acrylic polyol (B-1))

The same reactor as in Synthesis Example 1 with 45.9 parts was charged with xylene as polymerization solvent and heated to 110°C while introducing nitrogen gas by the nitrogen gas introduction tube, then a blend with the composition shown in the following [Table 1] was dropped in by the dropping funnel at a constant speed over a period of 5 hours. After dropping the above-mentioned blend was completed, 0.5 part 2,2'-azobisisobutyronitrile and 5 parts toluene were dropped in over a period of 1 hour. Next, the system was reacted at 110°C for 2 hours, then cooled, xylene was added to the resin solution to adjust the solid part concentration to 60%, and alkoxysilyl group containing acrylic polyol (B-1) was obtained. This polymer (B-1) had a number average molecular weight of 6,100.

[0092]

Synthesis Example 4 (synthesis of alkoxysilyl group containing acrylic polyol (B-2))

The same reactor as in Synthesis Example 1 was charged with 45.9 parts xylene as polymerization solvent and heated to 110°C while introducing nitrogen gas by the nitrogen gas introduction tube, then a blend with the composition shown in the following [Table 1] was dropped in by the dropping funnel at a constant speed over a period of 5 hours. After dropping the above-mentioned blend was completed, 0.5 part 2,2'-azobisisobutyronitrile and 5 parts toluene were dropped in over a period of 1 hour. Next, the system was reacted at 110°C for 2 hours, then cooled, xylene was added to the resin solution to adjust the solid part concentration to 60%, and alkoxysilyl group containing acrylic polyol (B-2) was obtained. This polymer (B-2) had a number average molecular weight of 6,000.

[0093]

[Table 1]

	Synthesis Examples			
	1 (A-1)	2 (A-2)	3 (A-3)	4 (B-2)
xylene	18.0	18.0	13.5	13.5
styrene			12.8	12.8
methyl methacrylate	11.7	9.7	40.4	32.8
n-butyl acrylate	32.5	32.5		
Placel FM-1 (*1)	48.8	48.8		
FM 0711 (*2)		5.0		5.0
stearyl methacrylate			6.9	6.9
γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane			39.9	47.5
acrylic acid	7.0	4.0		
2,2'-azobisisobutyronitrile	1.8	1.8	4.5	4.5
number average molecular weight	10500	10200	6100	6000
hydroxyl group value (mg KOH/g solid)	112	112	—	—
acid value (mg KOH/g solid)	55	31	—	—

(*1) 2-hydroxyethyl methacrylate: ϵ -caprolactone = 1:1 (ratio by weight) reaction product
(manufactured by Daicel)

(*2) compound represented by the following formula (manufactured by Chisso Petrochemical):
[see original for chemical]

[0094]

Working Examples 1 to 8 and Comparative Examples 1 to 4

The components (components (A) to (D)) shown in the following [Table 2] and [Table 3] were blended at the ratios by solid resin parts shown in the same tables, and clear topcoat paints were prepared. For the test pieces, soft steel plates were treated by degreasing and oxidizing, then coated with an automotive epoxy made type cationic electrophoretic primer and an intermediate coat surfacer. After coating a commercial acrylic melamine resin paint (silver metallic base) onto these, the above-mentioned clear topcoat paints with Tinubin 900 (benzotriazole ultraviolet absorber manufactured by Ciba-Geigy) and Tinubin 292 (hindered amine light stabilizer manufactured by Ciba-Geigy) added and diluted with xylene to a sprayable viscosity were coated by the wet-on-wet method and baked at 140°C for 30 minutes. At this time, the dried film thickness of the base coat was approximately 15 μ m and the dried film thickness of clear topcoat paint was approximately 30 μ m.

[0095]

The painted pieces obtained were tested by the methods indicated below for ① contact angle with water, ② recoating density, ③ moisture resistance, and ④ acid resistance. The results also are shown in [Table 2] and [Table 3].

[0096]

① Contact angle

Using a model CA-P face contact angle meter (manufactured by Kyowa Kaimen Kagaku), each painted product was measured for contact angle with water initially and after subjecting to a weathering test. The weathering test used a Yubucon [as transliterated] manufactured by Atlas, and was an accelerated test for a total of 1400 hours of cycles, each of which consisted of 8 hours exposure to ultraviolet radiation at 70°C hours and 4 hours exposure to water condensation (darkness) at 50°C.

[0097]

② Recoating density

After further coating each of the above-mentioned painted pieces coated with an acrylic melamine resin paint (silver metallic base), the above-mentioned clear acrylic paints were coated by the wet-on-wet method and baked at 140°C for 30 minutes. After baking, the painted pieces were tested by the crosscut test method stipulated in JIS K5400. 25/25 was evaluated as 10 points and 0/25 was evaluated as 0 points.

[0098]

③ Moisture resistance

Using the recoated test pieces, these were immersed in 40°C hot water for 10 days, removed, then investigated for change in appearance and density.

(evaluation criteria)

appearance: absolutely no flat spots, whitening, or blisters: ○

some flat spots, whitening, and blisters found: Δ

marked flat spots, whitening, and blisters: X

density: as stipulated in the recoating density test

[0099]

④ Acid resistance

The status of the paint film was investigated after spotting with approximately 0.2 mL 40% H₂SO₄ and heating to 60°C for 30 minutes.

(evaluation criteria)

no abnormalities: ○

some reduction in gloss and spot traces found: Δ

paint film swelling or dissolving found: X

[0100]

[Table 2]

			Working Examples							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Component (A)	A-1		40	40	40	40				
	A-2						50	50	50	50
Component (B)	B-1		60	60	60	60				
	B-2						50	50	50	50
Component (C)	PS-340		0.3	0.3	0.3	0.3				
	SH 6018						15	15	15	15
Component (D)	Epolute 100MF		5	10	20	30				
	Epolute 4000						5	10	20	30
Paint Film Properties	contact angle	initial	85	86	86	85	86	87	87	86
		after weathering test	76	79	80	77	76	79	81	78
	recoating density		8	10	10	10	8	9	10	10
	moisture resistance	change in appearance	○	○	○	○	○	○	○	○
		density	10	10	10	9	10	10	10	10
	acid resistance		○	○	○	○	○	○	○	○

PS-340: manufactured by Chisso Petrochemical Co., Ltd.

silanol organopolysilane end group (molecular weight: 700)

[see original for chemical]

SH 6018: manufactured by Toray Silicone Co., Ltd.

[see original for chemical]

[0101]

[Table 3]

			Comparative Examples			
			1	2	3	4
Component (A)	A-1		40	40		
	A-2				50	50
Component (B)	B-1		60	60		
	B-2				50	50
Component (C)	PS-340			0.3		
	SH 6018					15
Component (D)	Epolute 100MF					
	Epolute 4000					
Paint Film Properties	contact angle	initial	78	86	86	86
		after weathering test	56	74	74	75
	recoating density		10	0	0	0
	moisture resistance	change in appearance	○	○	○	○
		density	10	0	0	0
	acid resistance		○	○	○	○

Epolute 100MF: trimethylolpropane triglycidyl ether manufactured by Kyoeisha Oil and Fat Chemistry Co., Ltd.

[see original for chemical]

Epolute 4000: hydrogenated bisphenol A diglycidyl ether manufactured by Kyoeisha Oil and Fat Chemistry Co., Ltd.

[see original for chemical]

[0102]

From [Table 2] and [Table 3], it can be seen that the thermosetting overcoat paint composite with which this invention is concerned has little reduction in contact angle even after subjecting to a weathering test, and superior recoating density.

[0103]

[Effects of the Invention]

The thermosetting overcoat paint composite with which this invention is concerned offers effects peculiar to this invention such as a superior balance in physical properties between retention of water repellence and recoating density.

[continued from front page:]

C 09 D-143/04

PGL

183/04

PMU

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70509

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 D 163/00

識別記号

PKC

P J W

P K E

P K P

P G E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

133/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-135784

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-158877

(32) 優先日 平5(1993)6月29日---

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 南部 俊郎

神戸市垂水区つつじが丘7丁目1722-20

(72) 発明者 川口 広利

神戸市兵庫区御崎本町1丁目1-6-1508

(72) 発明者 大成 英之

兵庫県高砂市梅井3丁目5-13

(72) 発明者 古川 久夫

神戸市北区筑紫が丘4丁目5の7

(74) 代理人 弁理士 葛田 瑋子 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱硬化性上塗り塗料用組成物

(57) 【要約】

【構成】 カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール(A)、アルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体(B)、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン(C)及びエポキシ系樹脂(D)からなる熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【効果】 上記組成物を被処理物に塗布することにより、前記被処理物の表面に撥水保持性とリコート密着性との物性バランスに優れた塗膜が形成する。

1

【特許請求の範囲】

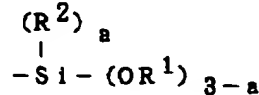
【請求項1】(A)カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール

(B)下記一般式で表されるアルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体

(C)反応性オルガノポリシロキサン、及び

(D)エポキシ系樹脂からなることを特徴とする熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【化1】



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、R²は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアリール基および炭素数1～10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2である。)

【請求項2】前記(A)成分の水酸基価が10～300mgKOH/gであり、かつ数平均分子量が1,500～40,000であることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項3】前記(B)成分が、分子内に重合性二重結合とアルコキシシリル基とを併有してなるアルコキシシリル基含有モノマー単位を5～90重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項4】前記(C)成分が、末端および/または側鎖に反応性官能基を有する化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項5】前記(D)成分が、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項6】前記(D)成分の使用割合が、前記(A)成分と前記(B)成分との樹脂固形分総量100重量部に対して、1～100重量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱硬化性上塗り塗料用組成物に関し、詳しくは、たとえば建築外装、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品、プラスチック部材等に対する上塗り塗料として好適に使用し得る熱硬化性上塗り塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来より、熱硬化性塗料として、アルキドメラミン樹脂塗料、

2

アクリルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料などが知られている。

【0003】これらの塗料は、揮発性のメラミンをポリオールの架橋剤として使用するものであるため、副生成物による臭気が問題視されていた。

【0004】また、メラミンを架橋剤とする上記塗料は、親水性(水の接触角)の保持性や耐候性の点で未だ満足できるものではなかった。

【0005】このため、最近になって、特に自動車用塗料などにおいて、省資源、省エネルギー化の観点からメンテナンスフリーの親水性、すなわち親水保持性および耐候性に優れた高性能塗料の開発が囑望されてきている。

【0006】そこで、従来のポリオールおよびメラミンによる架橋形式とは全く異なる形式で架橋し、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性などの物性に優れた硬化塗膜を与える、ポリオールおよび加水分解性シリル基含有重合体の混合物からなる塗料が提案された(特開平1-141952号公報参照)。

【0007】しかしながら、この塗料には、親水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスが総じてよくないという問題があった。

【0008】本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであって、その目的は、親水性の保持性とリコート密着性の物性バランスに優れた硬化塗膜を与え得る熱硬化性上塗り塗料用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物は、

(A)カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール(以下、「カルボキシシル基含有アクリル系ポリオール」あるいは単に「(A)成分」ともいう)

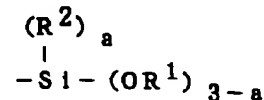
(B)下記一般式で表されるアルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体(以下、「アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体」あるいは単に「(B)成分」ともいう)

(C)反応性オルガノポリシロキサン(以下、単に「(C)成分」ともいう)、及び

(D)エポキシ系樹脂(以下、単に「(D)成分」ともいう)からなるものである。

【0010】

【化2】



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、R²は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアリール基および炭素数1～10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素

50

3

基、aは0、1または2である。）、

【0011】

(A)カルボキシル基含有アクリル系ポリオール

本発明における(A)成分は、焼付後の硬化物に、硬度、耐溶剤性などの諸物性を発現させるためのものである。その主鎖が実質的にアクリル系共重合体からなるため、その硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れたものとなる。

【0012】本発明において使用し得るカルボキシル基含有アクリル系ポリオールは、例えば、水酸基含有ビニル系重合性化合物[a1]、カルボキシル基含有ビニル系重合性化合物[a2]、(メタ)アクリル酸(アクリル酸およびメタクリル酸の意、以下同様)の誘導体[a3]などを共重合させることにより得られる。

【0013】この場合の水酸基含有ビニル系重合性化合物[a1]としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクス5700、4-ヒドロキシステレン、日本触媒化学工業社製のHE-10、HE-20、HP-10およびHP-20(以上、いずれも末端に水*

4

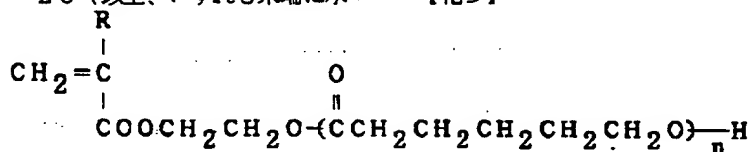
*酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー)、日本油脂社製のブレンマーPPシリーズ(ポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーPEシリーズ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、ブレンマーPEPシリーズ(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーAP-400(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーAE-350(ポリエチレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーNKH-5050(ポリプロピレングリコールポリトリメチレンモノアクリレート)およびブレンマーGLM(グリセロールモノメタクリレート)、水酸基含有ビニル系化合物とε-カプロラクトンとの反応により得られるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーが挙げられる。

【0014】なかでも、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーは、塗膜に、より優れた耐衝撃性および可撓性を付与することができるので好適である。

【0015】かかるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーの代表例としては、下記一般式で表わされるビニル系モノマーが挙げられる。

【0016】

【化3】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、nは1~8の整数である。)

(式中、Rは水素原子またはメチル基、nは1以上の整数である。)

【0017】上式で表わされるビニル系モノマーの上市品としては、ダイセル社製のPlacel FA-1(R=H、n=1)、同Placel FA-4(R=H、n=4)、同Placel FM-1(R=CH₃、n=1)、同Placel FM-4(R=CH₃、n=4)、UCC社製のTONE M-100(R=H、n=2)および同TONE M-201(R=CH₃、n=1)などが挙げられる。

【0018】これら水酸基含有ビニル系重合性化合物は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0019】カルボキシル基含有ビニル系重合性化合物[a2]として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのα、β-エチレン性不飽和カルボン酸、またはその無水物と炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステルが挙げられる。

【0020】水酸基含有ビニル系重合性化合物と共重合※50

※可能な(メタ)アクリル酸の誘導体[a3]は特に限定されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアリキルエステル類などのα、β-エ

チレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0021】(A)成分であるカルボキシル基含有アクリル系ポリオールは、50重量%(以下、「%」と略記する)を超えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成された部分を含んでいてもよく、

(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーに由来する部分を含んでいてもよい。

【0022】(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーには制限はなく、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物が挙げられる。

【0023】(A)成分の合成方法としては、 t -ブチルパーオキシアセテートなどの過酸化物系ラジカル開始剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いる溶液重合法が、合成が容易であるという点で好ましい。

【0024】溶液重合法においては、必要に応じて n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて分子量を調整するようにしてもよい。また、溶液重合に使用する溶剤は、原料モノマーなどに対して非反応性の溶剤であれば特に限定されない。

【0025】また、(A)成分は、例えば、ヘプタン、ペンタンなどの非極性有機溶剤に不溶性の重合体粒子を分散させた非水ディスパーションタイプとしてもよい。

【0026】(A)成分の分子量としては特に限定はないが、本発明の硬化性組成物から期待される耐久性などの硬化塗膜の物性(以下、「塗膜物性」と称する)の点で、数平均分子量が1,500~40,000のものが好ましく、3,000~25,000のものがさらに好ましい。

【0027】また、(A)成分は、充分に架橋し得る個数の水酸基を有するものでなければならず、強度および耐久性の点で、水酸基価が10~300mg KOH/gであるものが好ましく、30~150mg KOH/gで

あるものがさらに好ましい。また、酸価は5~120mg KOH/gであることが好ましく、10~80mg KOH/gであることがさらに好ましく、20~60mg KOH/gであることがさらに好ましい。酸価が5mg KOH/g未満では、エポキシ系樹脂の架橋が不十分であり、また、120mg KOH/gを超えると組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0028】(A)成分は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

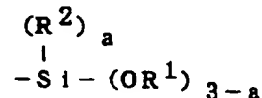
【0029】

(B)アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体

本発明における(B)成分は、下記一般式で表わされるアルコキシシリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものである。1分子中のアルコキシシリル基の平均個数が1個未満であると、得られる塗膜の耐溶剤性が悪くなる。

【0030】

【化4】



(式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、 R^2 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアリール基および炭素数1~10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1個の炭化水素基、 a は0、1または2である。)

【0031】上式で表わされるアルコキシシリル基は、

(B)成分における主鎖の末端に含まれていてもよく、側鎖に含まれていてもよく、また主鎖の末端および側鎖の双方に含まれていてもよい。

【0032】 R^1 の炭素数が10を超えると、アルコキシシリル基の加水分解反応性が低下する。

【0033】 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、フェニル基が挙げられる。

【0034】 R^2 におけるアルキル基の具体例としては、 R^1 の説明のところで挙げたものと同様のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられ、またアラルキル基の具体例としては、ベンジル基が挙げられる。

【0035】上式で表わされるアルコキシシリル基の具体例としては、後述するアルコキシシリル基含有モノマー(【化5】~【化6】参照)に含まれるアルコキシシリル基が挙げられる。

【0036】(B)成分は、その主鎖が実質的にアクリル系共重合体からなるため、得られる硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れたものとなる。また、アルコキシシリル基が炭素原子に直接結合しているため、硬化物は耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などに優れたもの

となる。

【0037】(B)成分の数平均分子量は、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物から得られる塗膜物性の点から、1,000~30,000の範囲が好ましく、3,000~25,000の範囲がより好ましい。

【0038】上記数平均分子量が1,000未満の場合、硬化性が低下するという問題が生じやすくなり、30,000を超える場合、貯蔵安定性が低下するという問題が生じやすくなる。

【0039】アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体(B)は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体[b1]などとアルコキシシリル基含有モノマー[b2]との共重合により得ることができる。

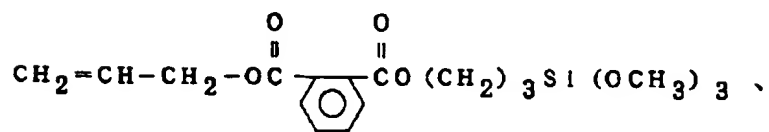
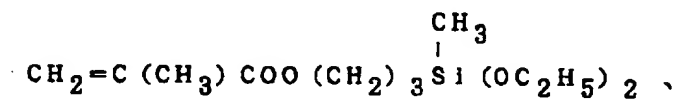
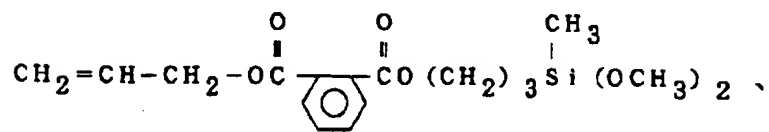
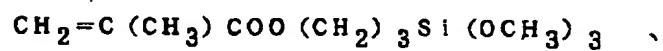
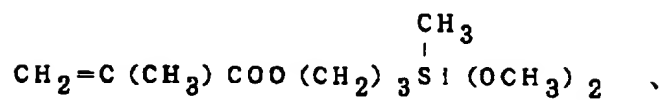
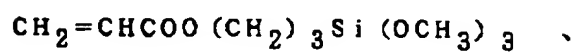
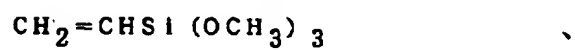
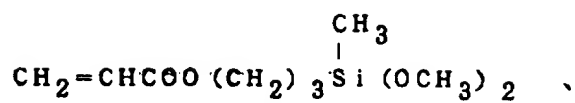
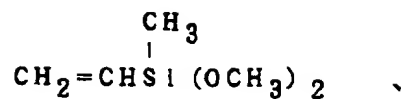
【0040】上記アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体[b1]はくにとに制限されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メ

タ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクスM-5700、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、ダイセル社製のPlacel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel FM-4、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0041】上記アルコキシシリル基含有モノマー[b2]としては重合性二重結合を有すること以外は特に制限はなく、その具体例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。その他、末端のアルコキシシリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して有する(メタ)アクリレートなども含まれる。

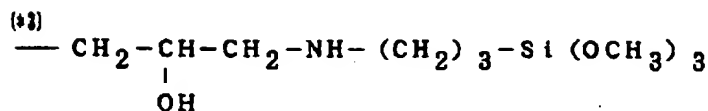
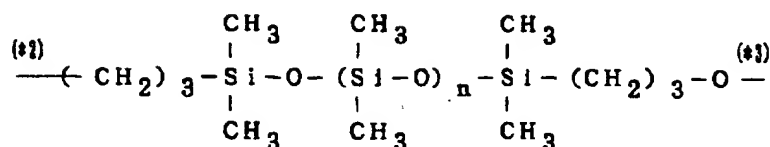
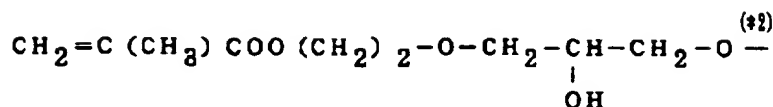
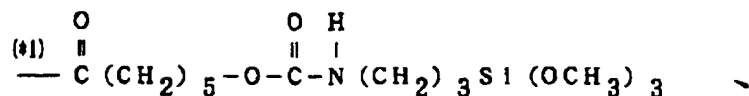
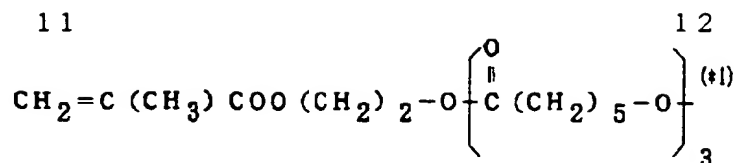
【0042】

【化5】



【0043】

* * 【化6】



(nは0~20の整数)

【0044】(B)成分中のアルコキシシリル基含有モノマー〔b2〕により形成される部分の割合は5~90%の範囲であることが、組成物の硬化性や塗膜物性の点で好ましく、11~70%の範囲であることがより好ましい。

【0045】(B)成分には、50%を超えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成された部分が含まれていてもよく、(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマー〔b3〕に由来する部分を含んでいてもよい。

【0046】上記(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマー〔b3〕は特に制限されず、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、それらの酸無水物(無水マレイン酸など)、または、それらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルまたはア*50

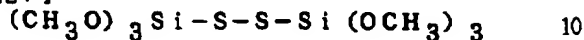
*リル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロアレン、アロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル系化合物が挙げられる。(B)成分は、例えば、特開昭54-36395号公報、同57-36109号公報、同58-157810号公報などに開示される方法により製造することができるが、合成の容易さなどの点から、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いて溶液重合法により製造するのが最も好ましい。

【0047】この溶液重合の際に、必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、

13

下記〔化7〕で表わされる化合物等の連鎖移動剤を用いることにより、分子量を調整することができる。また、アルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、反応進行中に消費された分を連続的に補充するようにすれば、分子量調節と併せてシリル基含有アクリル系共重合体の末端にアルコキシシリル基を導入できるので好ましい。

〔化7〕



【0048】上記溶液重合法による場合の重合溶剤としては、炭化水素類（トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）、ケトン類（メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなど）など、原料モノマーに対して非反応性の溶剤であれば特に制限なく用いることができる。

【0049】（B）成分は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記した（A）成分と（B）成分との配合割合については特に制限はないが、（A）成分／（B）成分比が、重量比で9／1～1／9の範囲であることが好ましく、8／2～2／8の範囲であることがより好ましい。

【0050】前記成分比が9／1を超える場合、本発明の組成物から得られる塗膜の耐水性が低下する傾向があり、1／9未満である場合、（A）成分を配合したこと

の効果が十分に得られなくなる傾向がある。

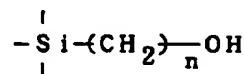
【0051】（C）反応性オルガノポリシロキサン
本発明における（C）成分は、塗膜に親水性を付与し、水のハジキ（例えば、耐候性試験後の水のハジキ）を持続させるとともに、塵埃などの汚染物の付着を防止するためなどに用いられる成分であり、（A）成分および（B）成分と相溶性のあるものであれば、特に制限されずに用いることができる。

14

【0052】（C）成分は、線状、分岐状、網状、環状のいずれの構造のものであってもよく、またオルガノ基（有機基）としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基など）、アルケニル基、アリール基、アリル基、フェニル基などが挙げられる。なかでも、メチル基、ビニル基、フェニル基などのオルガノ基を有するものが、工業的に製造されている、安価であるという点で実用上有利である。

【0053】上記反応性官能基としては、シラノール基、アルコキシシリル基、アルコール性水酸基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミド基、ビニル基、（メタ）アクリロキシ基などが挙げられる。なかでも、シラノール基、アルコキシシリル基、下記式〔化8〕で表わされるアルコール性水酸基が好ましい。

〔化8〕



（nは1～10の整数である。）

【0054】反応性官能基の個数は、反応性オルガノポリシロキサン（C）1分子中に1個以上が好ましい。

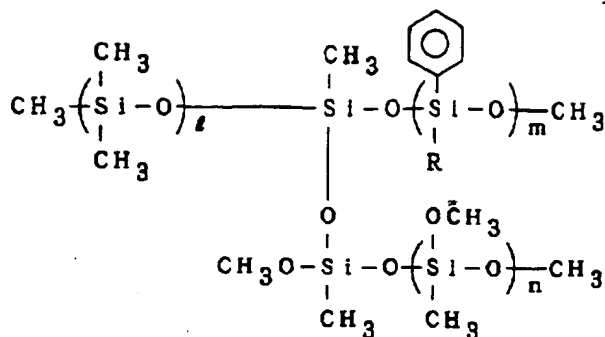
【0055】（C）成分の分子量に関しては、（A）成分および（B）成分との相溶性のある範囲において適宜選択可能であり一概には言えないが、分子量が大きくなるにつれて前記相溶性が低下する傾向がある。

【0056】1分子中に含まれるケイ素原子の個数についていえば、2～300個であることが好ましく、2～100個のものがより好ましく、3～50個のものが特に好ましい。

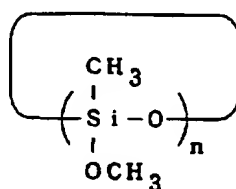
【0057】反応性オルガノポリシロキサン（C）の具体例としては、次のものが挙げられる。

【0058】反応性官能基としてアルコキシシリル基を有するものとしては、下記〔化9〕〔化10〕で表わされるものが挙げられる。

〔化9〕



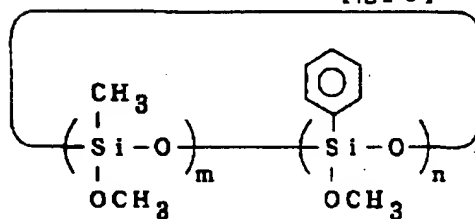
(式中、Rはフェニル基、炭素数1～4のアルキル基および水酸基よりなる群から選ばれた1個の基、 l 、 m 、 n はそれぞれ1～5の整数である。)



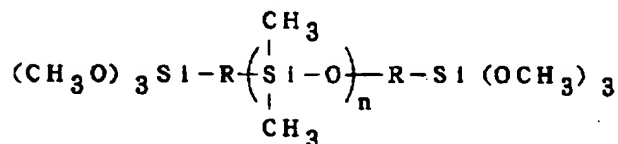
(式中、 n は2～20の整数)

【0059】

* * 【化10】



(式中、 m 、 n はそれぞれ1～10の整数である)

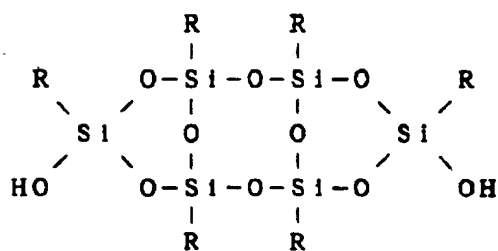
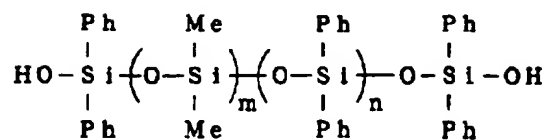
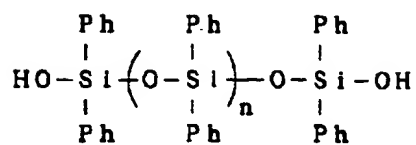
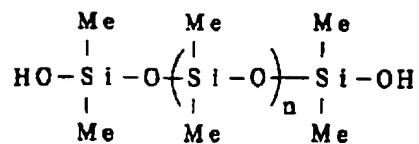


(式中、Rは直鎖状の又は分岐した C_mH_{2m} (m は1～10の整数)、 n は2～10の整数である。)

【0060】反応性官能基としてシラノール基を有する 40※られる。
ものとしては、下記【化11】で表わされるものが挙げ※ 【化11】

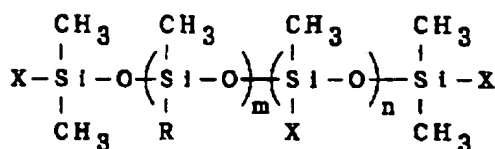
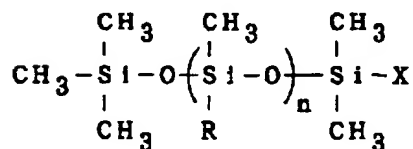
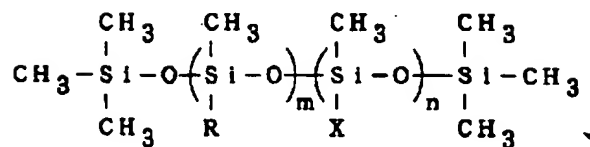
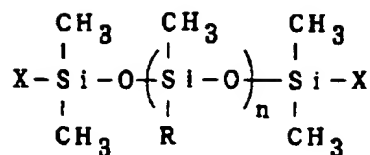
17

18



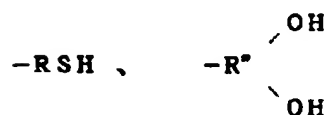
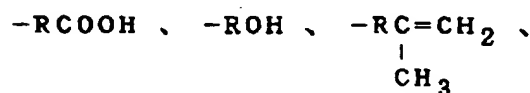
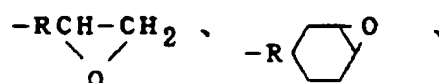
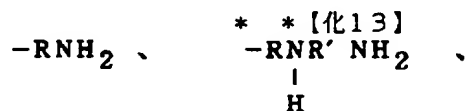
(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Rはフェニル基、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、m、nは1～50の整数である。)

【0061】その他の反応性官能基を有するものとして *【化12】
は、下記【化12】で表わされるものが挙げられる。 *30



(式中、Xは下記【化13】の中から選ばれた有機官能基、Rはメチル基、フェニル基又は $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、n及びmは1~50の整数。)

【0062】



(式中、RおよびR'は、 C_nH_{2n} で表される炭化水素基、

R''は、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ で表される炭化水素基である。ただし、

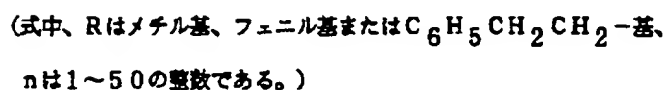
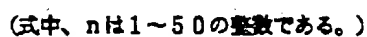
いずれもnは1~10の整数であり、これらは、

分岐していてもよく、直鎖状であってもよい。)

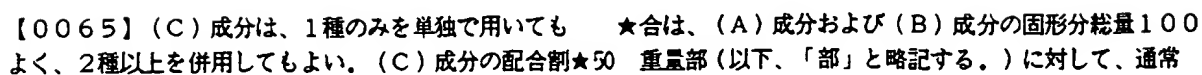
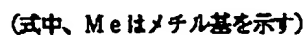
【0063】(A)成分または(B)成分と共重合可能※50※なものとしては、下記【化14】、【化15】で表わさ

22

* * 【化14】



※ ※【化15】



0.01~100部であり、好ましくは0.05~50部である。上記配合割合が0.05部未満であると、親水性などが充分に発現され難く、50部を超えると、相溶性、ハジキなどの点で問題が生じる。

【0066】(D) エポキシ系樹脂

本発明で使用し得る(D)成分としては、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAアロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-ortho-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの

のごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダン

トイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重

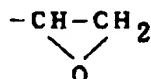
合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定

されるものではなく、一般に使用されているエポキシ系

樹脂が使用され得る。これらエポキシ系樹脂のうちで

は、特に式

【化16】



で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点で好ましい。

【0067】(D)成分の数平均分子量は150~10,000の範囲が好ましく、170~5,000の範囲がより好ましい。

【0068】上記数平均分子量が150未満の場合、硬度が低くなるという問題が生じやすくなり、10,000を超える場合、他の相溶性が劣るという問題が生じやすくなる。

【0069】(D)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分との樹脂固形分総量100部に対して1~100部が好ましく、1~50部がさらに好ましく、5~30部がさらに好ましい。上記配合割合が1部未満であると、リコート密着性の発現効果が小さく、100部を超えると、耐候性、保存安定性などの点で問題が生じる。

【0070】本発明の効果は、本発明の組成物を被塗布物に塗布することにより、該被塗布物に親水保持性とリコート密着性とをバランスよく併せ持つ硬化物(塗膜)が形成することであるが、これは(A)成分、(B)成

分、(C)成分及び(D)成分の4成分によって初めて達成されることである。

【0071】つまり、(A)成分と(B)成分と(C)成分の3成分系から成る組成物は、優れた親水保持性を有するもののリコート密着性に問題がある。しかし、これにエポキシ系樹脂(D)を配合することによりリコート密着性が改良されるのみならず、親水保持性を高めることができる。

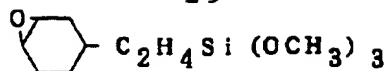
【0072】その他

硬化時間を短縮するために、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物に硬化触媒を配合してもよい。

【0073】その場合の硬化触媒の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジオクチルスズジマレエートのポリマー、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；アロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、下記【化17】で表わされる化合物、油化シェルエポキシ社製のカーデュラE、同エポコート828、同エポコート1001などのエポキシ化合物とリン酸および/またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトナート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、バタールエンズルホン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルジデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの混合物または反応物、たとえば、KING INDUSTRIES (キング インダストリーズ)社製のNACURE 5225、NACURE 5543、NACURE 5925；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物が挙げられる。

【化17】

25



【0074】上記例示の硬化触媒のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸もしくはその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物またはこれらの2種以上の混合物が、活性が高く好ましい。

【0075】上記硬化触媒は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。硬化触媒の配合量は特に制限されないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対し、通常0.1~20部の範囲が好ましく、0.1~10部の範囲がより好ましい。硬化触媒の配合量が0.1部未満であると硬化性が低下する傾向があり、20部を超えると塗膜の外観が悪くなる傾向があるので、共に好ましくない。

【0076】また、本発明の熱硬化性組成物は、通常溶剤を配合して用いられる。使用し得る溶剤としては、非反応性の溶剤であれば特に制限されず、その具体例としては、一般の塗料、コーティング剤などに用いられている脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルキルアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコールエステル、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類などが挙げられる。中でも、組成物の保存安定性が改善される点で、アルキルアルコール類が好ましい。

【0077】上記アルキルアルコール類としては、アルキル基の炭素数が1~10のものが好ましく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、エチレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。

【0078】本発明における溶剤は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】溶剤としてのアルコールの配合量に特に制限はないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対し、50部以下が好ましく、10部以下がより好ましい。

【0080】一般に、溶剤の配合量は、(A)成分および(B)成分の各分子量および両者の組成比によって異なり、実用上必要とされる固形分濃度および粘度に合わせ調整される。

【0081】また、長期にわたる繰返し使用に対して問題のない保存安定性を確保するためには、本発明の熱

26

硬化性組成物に脱水剤を配合することが好ましい。

【0082】使用し得る脱水剤の具体例としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性エステル化合物が挙げられる。

【0083】脱水剤は、(B)成分の重合前に加えてもよく、重合後に加えてもよく、重合中に加えてもよい。

10 【0084】脱水剤の添加量に特に制限はないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対して、100部以下が好ましく、50部以下がより好ましい。

【0085】上記したアルキルアルコールと脱水剤とを併用することにより、保存安定性を著しく改良することができる。

【0086】本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物に、用途に応じて、希釈剤、体質顔料などの顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、沈降防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素；メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラルなどの樹脂；充填剤などを添加してもよい。

【0087】本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物を各種塗布方法、例えば、浸漬、吹きつけ、刷毛塗りなどの常法により被塗物に塗布した後、通常30℃以上、好ましくは55~350℃で硬化させることにより、被塗物の表面に親水保持性、リコート密着性、耐久性などに優れた硬化塗膜を形成することができる。

30 【0088】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0089】合成例1(カルボキシル基含有アクリル系ポリオール(A-1)の合成)

40 攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、酢酸ブチル31.3部、キシレン9.5部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温したのちに、下記[表1]に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整してカルボキシル基含有アクリル系ポリオール(A-1)を得た。この重合体(A-1)の水酸基価(mg KOH/g solid)は112、数平均分子量は10,500、酸価(mg KOH/g solid)は5

5であった。

【0090】合成例2（カルボキシル基含有アクリル系ポリオール（A-2）の合成）

合成例1と同様の反応容器に、酢酸ブチル31.3部、キシレン9.5部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してカルボキシル基含有アクリル系ポリオール（A-2）を得た。この重合体（A-2）の水酸基価（mg KOH/g solid）は112、数平均分子量は10,200、酸価（mg KOH/g solid）は31であった。

【0091】合成例3（アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-1）の合成）

合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下し

た。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110℃で2時間熱成させた後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してアルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-1）を得た。この重合体（B-1）の数平均分子量は6,100であった。

【0092】合成例4（アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-2）の合成）

10 合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110℃で2時間熱成した後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してアルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-2）を得た。この重合体（B-2）の数平均分子量は6,000であった。

【0093】

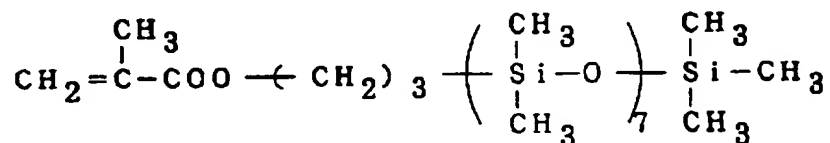
【表1】

20

	合 成 例			
	1 (A-1)	2 (A-2)	3 (B-1)	4 (B-2)
キシレン	18.0	18.0	13.5	13.5
スチレン			12.8	12.8
メタクリル酸メチル	11.7	9.7	40.4	32.8
アクリル酸n-ブチル	32.5	32.5		
Placcel FM-1 (*1)	48.8	48.8		
FM 0711 (*2)		5.0		5.0
メタクリル酸ステアリル			6.9	6.9
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			39.9	47.5
アクリル酸	7.0	4.0		
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8	1.8	4.5	4.5
数 平 均 分 子 量	10500	10200	6100	6000
水酸基価 (mgKOH/g solid)	112	112	-	-
酸 価 (mgKOH/g solid)	55	31	-	-

(*1) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル:ε-カプロラクトン=1:1 (重量比)
の反応物 (ダイセル (株) 製)

(*2) 下記構造式で表わされる化合物 (チッソ石油化学 (株) 製)



【0094】実施例1～8および比較例1～4
下記〔表2〕および〔表3〕に示す各成分 (A成分～D成分) を同表に示した樹脂固形分比で混合し、トップコートクリア塗料を調製した。脱脂およびリン酸化処理を施した軟鋼板に、自動車用エポキシアミド系カチオン電着プライマーおよび中塗サーフェーサーを塗装した塗板を試験片とし、その上に市販のアクリルメラミン樹脂塗料 (シルバーメタリックベース) を塗布した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記各トップコートクリア塗料にチヌビン900 (チバガイギー社製のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤) およびチヌビン292 (チバガイギー社製のヒンダードアミン系光安定剤) を、樹脂固形分100部に対してそれぞれ1部を添加し、スプレー可能な粘度までキシレンにて希釈し、140℃で30分間焼き付けた。このときのベースコートの乾燥膜厚は約15μm、トップコートクリア塗料の乾燥膜厚は約30μmであった。

【0095】得られた各塗装物における①水に対する接*

* 触角、②リコート密着性、③耐水性、④耐酸性を、それぞれ下記に示した方法により測定した。結果を〔表2〕及び〔表3〕に併記する。

【0096】①接触角

FACE接触角計CA-P型 (協和界面科学社製) を用い、初期および耐候性試験を行なった後の各塗装物の水に対する接触角を測定した。耐候性試験は、アトラス社製のユウブコンを用い、紫外線照射70℃にて8時間、水凝集 (暗黒) 50℃にて4時間を1サイクルとして、合計1400時間促進試験を行なった。

【0097】②リコート密着性

上記各塗装物に、さらにアクリルメラミン樹脂塗料 (シルバーメタリックベース) を塗装した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記トップコートクリア塗料を塗装し、140℃で30分間焼き付けた。焼き付け後の塗装物をJIS K5400に準拠した基盤目試験法により試験した。25/25を評点10点とし、0/25を評点0点として評価した。

【0098】③耐水性

リコートを行なった試験片を用い、40℃温水に10日間浸漬し、取出し後、外観変化、密着性を調べた。

(評価基準)

外観性 ツヤビケ、白化、ブリストアが全くない場合：

○

ツヤビケ、白化がやや認められる場合：△

ツヤビケ、白化が著しい場合：×

密着性 リコート密着性試験法に準じる。

【0099】④耐酸性

40% H_2SO_4 を約0.2mlスポットし、60℃で30分間加熱した後、塗膜状態を調べた。

(評価基準)

異常なしの場合：○

やや光沢低下、スポット跡が認められる場合：△

塗膜にフクレや溶解が認められる場合：×

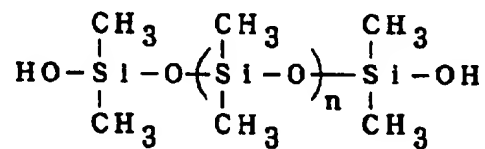
【0100】

【表2】

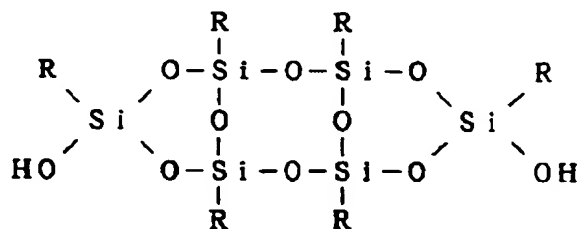
		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
A成分	A-1	40	40	40	40				
	A-2					50	50	50	50
B成分	B-1	60	60	60	60				
	B-2					50	50	50	50
C成分	PS-340	0.3	0.3	0.3	0.3				
	SH6018					15	15	15	15
D成分	エポライト100MF	5	10	20	30				
	エポライト4000					5	10	20	30
塗 膜 物 性	接触角	初 期	85	86	86	85	86	87	87
		耐候試験後	76	79	80	77	76	79	81
	リコート密着性		8	10	10	10	8	9	10
	耐水性	外観変化	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	10	10	10	9	10	10	10
	耐 酸 性		○	○	○	○	○	○	○

PS-340 ; チッソ石油化学 (株) 製

末端シラノールオルガノポリシロキサン (分子量=700)



SH6018 ; 東レシリコン (株) 製

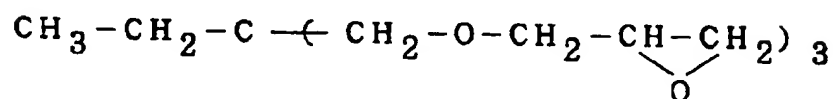


(R ; -CH₃、-Ph、-OH 分子量=1,600)

			比較例			
			1	2	3	4
A成分	A-1		40	40		
	A-2				50	50
B成分	B-1		60	60		
	B-2				50	50
C成分	PS-340			0.3		
	SH6018					15
D成分	エポライト 100MF					
	エポライト 4000					
塗膜物性	接触角	初期	78	86	86	86
		耐候試験後	56	74	74	75
	リコート密着性		10	0	0	0
	耐水性	外観変化	○	○	○	○
		密着性	10	0	0	0
	耐酸性		○	○	○	○

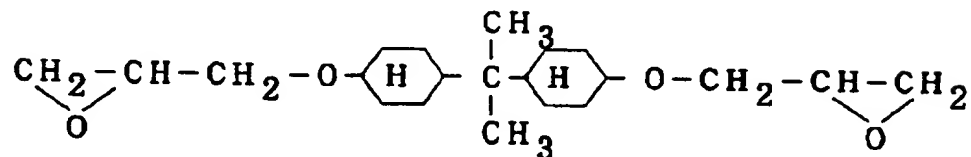
エポライト100MF；共栄社油脂化学工業（株）製

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル



エポライト4000；共栄社油脂化学工業（株）製

水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル



【0102】[表2]および[表3]より、本発明に係る熱硬化性上塗り塗料用組成物は、耐候性試験後も接触角の低減が小さく、またリコート密着性に優れていることが分かる。

【0103】

*【発明の効果】本発明に係る熱硬化性上塗り塗料用組成物は、親水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスに優れるなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 143/04

183/04

識別記号

PGL

PMU

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.